

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-054732

(43)Date of publication of application : 27.02.2001

(51)Int.Cl.

B01J 19/08
A62D 3/00

(21)Application number : 11-232419

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 19.08.1999

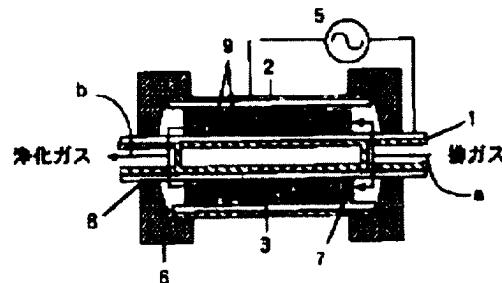
(72)Inventor : OGATA ATSUSHI
KUSHIYAMA AKIRA
MIZUNO KOICHI

(54) PLASMA DECOMPOSITION DEVICE AND METHOD FOR FLUOROCARBON OR FLUORINE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To subject fluorocarbon or fluorine compd. to plasma decomposition with high decomposition efficiency and to completely suppress the generation of harmful by-product.

SOLUTION: Relating to the low temp. plasma decomposition device, the waste gas containing the fluorocarbon or the fluorine compd. is decomposed to a harmless material by causing the gas to flow between both electrodes 1 and 2 to which high voltage is applied. In the low temp. plasma decomposition device, a granular ferroelectric material 3 is filled between both electrodes 1 and 2 and also alumina coating layers are provided respectively at the opposite surface side of the both electrodes 1 and 2.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-54732

(P2001-54732A)

(43)公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51)Int.Cl.⁷

B 0 1 J 19/08
A 6 2 D 3/00

識別記号

F I

B 0 1 J 19/08
A 6 2 D 3/00

テマコト(参考)

E 2 E 1 9 1
4 G 0 7 5

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-232419

(22)出願日

平成11年8月19日 (1999.8.19)

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 尾形 敦

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院
資源環境技術総合研究所内

(72)発明者 柳山 晓

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院
資源環境技術総合研究所内

(74)指定代理人 220000378

工業技術院資源環境技術総合研究所長

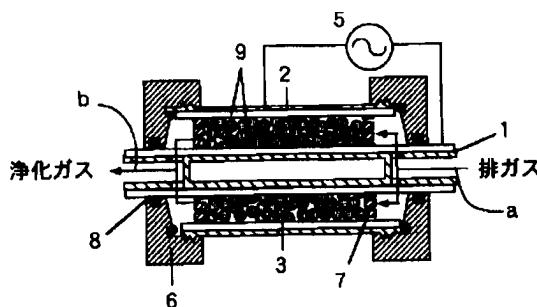
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フロン或いはフッ素化合物のプラズマ分解装置及び分解方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、フロン或いはフッ素化合物を高い分解効率でプラズマ分解を行い、有害副生成物の発生を完全に抑えることを目的としている。

【解決手段】低温プラズマ分解装置は、高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する。本発明は、このような低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層を設けたことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項2】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、両電極の間に粒状強誘電体物質とアルミニウム含有酸化物の混合物を充填したことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項3】高電圧が印加される両電極間にフロン或いはフッ素化合物を含む排ガスを流して無害な物質に分解する低温プラズマ分解装置において、外側の電極の内側に石英管が挿入すると共に、両電極の間にアルミニウム含有酸化物を充填したことを特徴とする低温プラズマ分解装置。

【請求項4】フロン或いはフッ素化合物を低温プラズマにより無害な物質へ分解する低温プラズマ分解方法において、放電電極をアルミナコーティングするか、或いは放電電極間にアルミニウム含有酸化物を共存させることを特徴とする低温プラズマ分解方法。

【請求項5】前記放電電極のアルミナコーティングは、反応気体と直接接触しないよう両電極に0.05~1.0mmの厚みで均一にコーティングすることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項6】ステンレスリアクタの充填法については、内部にアルミニウム含有酸化物と比誘電率100~15000の強誘電物質を1:9から5:5の体積比で物理的に混合し、電極間に充填して用いることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項7】ガラス製リアクタの充填法については、その内部にアルミニウム含有酸化物を充填して用いることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【請求項8】アルミニウム含有酸化物がアルミナ(Al_2O_3)、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13X及びスピネル($MgAl_2O_4$)から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項4に記載の低温プラズマ分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、廃冷蔵庫、廃ルームクーラー、廃自動車、半導体製造施設などから排出されるフロンおよびフッ素化合物のプラズマ除去法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】これまでに、フロンを除去する技術としては、(1)レータリーキルン法、(2)セメントキルン法、(3)固定床二段燃焼法、(4)触媒法、(5)化学的熱分解

法、(6)液中燃焼法、(7)高温水蒸気分解法、(8)高温溶融炉法、(9)加熱蒸気反応法、(10)高周波プラズマ法、及び(11)アークプラズマ法が検討あるいはベンチアンドトで実施されている。しかし、数少ないこれらの大型施設でフロンを分解するためには、排出源で回収されたものを運ぶ必要があり、実際に排出される全フロン量に対する分解装置に供される割合は依然として低迷している。これに対し、排出源においてフロン類を処理できる小型の装置としてこれまでに低温プラズマリアクタを利用したフロン分解法が知られており、フロン113($C_2Cl_5F_3$)に対して高い分解能力のあることが報告されている(例えば、著者T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, and T. Takahashi, 「IEEE Transactions on Industry Applications」, 43巻, 118~124頁, 1996年)。しかし、プラズマで分解した場合、HF、HCl、COF₂、COCl₂、SiF₄等の有害物質が生成する問題点があった。

【0003】図4及び図5を参照して、従来技術をさらに詳細に説明する。図4、5はそれぞれ、代表的な低温プラズマリアクタである強誘電体充填方式のプラズマ分解装置(パックトベッドタイプアクタ)、及び無声放電方式のプラズマ分解装置(バリアタイプアクタ)の一例の縦断面図であり、図中、1は内部電極、2は外部電極であり、パックトベッドタイプのアクタ(図4)では両電極1、2の間に粒状強誘電体物質(3)が充填されている。5は両電極1、2の間に高電圧を印加する電源である。6は円筒形分解装置の内部電極を固定するために設けたテフロン製キャップ、7は充填した強誘電体を保持する押さえ板であり、円筒形分解装置の両端に設けてある。8はO-リングである。バリアタイプアクタでは外側の電極の内側に石英管(10)が挿入されている。矢印aは排ガスの流入経路を示し、矢印bは浄化ガスの流出方向を示す。この分解装置に導入された排ガスは矢印aの流路で、テフロン製押さえ板の透孔を通り誘電体物質が充填したプラズマ処理室に導入され、フロン類が分解した後、浄化ガスが出口側の押さえ板7の透孔から矢印bで示す流れとして排出される。

【0004】図4に示すような電極間には強誘電材料として比誘電率4000、直径2mmのBaTiO₃を主成分とする球状ビーズが充填されている。電極間距離1cm、プラズマ処理室の容積は31.4cm³である。模擬ガスには、フロン-115(200ppm C_2ClF_5)、0.5%の水蒸気(H_2O)を含むArガスを100cm³/minで図4に示すアクリルアクリタへ流通し、電極間に0~5kVの電圧を印加した。こうして種々の条件下でのフロンの分解量を測定した。その結果を図6~8に示した。また、図6(A)、7(A)には反応前の、図6(B)、7(B)には反応後の気相の赤外(IR)スペクトルを示した。これよりこの従来型技術でもフロンの分解が進行することがわかる。しかし、図6(B)、7(B)に示すように、副生成物としていずれの条件においてもCOF₂、SiF₄、HFの様な有害物質が観測された。図8にはこのIRの吸光度か

ら求めた従来型プラズマリアクタで発生した各種反応生成物の濃度を示した。いざれもフロンの転化率が大きくなるに従って増加する傾向にある。図5のリアクタを用いた場合にも同様な結果が得られた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、従来の低温プラズマリアクタは、フロン或いはフッ素化合物をかなりの程度分解することができるが、完全に分解することはできない。本発明は、かかる問題点を解決して、フロン或いはフッ素化合物を高い分解効率でプラズマ分解を行い、有害副生成物の発生を完全に抑えることを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は下記の方法及び装置によって達成された。

(1) 本発明は電極表面に薄いアルミナ層をコーティングしたプラズマリアクタ、或いはリアクタ内部へアルミニウム含有酸化物を充填することを特徴とする。

(2) 電極表面のアルミナ層は、0.05～1.0mmの厚みでコーティングされている。

(3) パックトベッドタイプのリアクタの場合、放電を起こさせるために誘電率100～15000の誘電体物質を充填する必要があるが、これにアルミニウム含有酸化物を混合して用いる場合には体積比でアルミニウム含有酸化物：強誘電体物質=1：9から5：5の範囲で充填する。

(4) 強誘電体を必要としないバリアタイプリアクタの場合、アルミニウム含有酸化物のみを充填する。

(5) アルミニウム含有酸化物がアルミナ(Al_2O_3)、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13X及びスピネル($MgAl_2O_4$)から選ばれた少なくとも1種である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用するプラズマ分解装置及び方法を例示に基づき具体的に説明する。図1～3は円筒状プラズマ分解装置の3つの例のそれぞれの縦断面図であり、図中、1は内部電極、2は外部電極である。5は両極1、2の間に高電圧を印加する電源である。6は円筒形分解装置の内部電極固定のために設けたテフロン製キャップ、7は充填した強誘電体を保持する押さえ板であり、円筒形分解装置の両端に設けてある。8はOリングである。

【0008】図1に示したパックトベッドタイプリアクタでは、両電極1、2の間に粒状強誘電体物質が充填されると共に、両電極1、2の対向面側にそれぞれアルミナコーティング層9が設けられている。例示のリアクタにおいて、プラズマリアクタ電極はアルミナの薄層でコーティングされるが、ここで、電極表面のアルミナ層は、高電圧によるアルミナ層の絶縁破壊を起こさないよう0.05～1.0mmの厚みが好ましく、アルミナのコーティングによる電力効率の低下を抑えるため0.05～0.5mmの厚みが

より好ましい。

【0009】図2に示したパックトベッドタイプリアクタでは、両電極1、2の間に粒状強誘電体物質(3)とアルミニウム含有酸化物(4)の混合物を充填したものである。リアクタがステンレスで構成されるステンレスリアクタの充填法については、内部にアルミニウム含有酸化物と比誘電率100～15000の強誘電物質を1：9から5：5の体積比で物理的に混合し、電極間に充填して用いる。

【0010】図1に例示したようにコーティングする代わりに図2に例示のパックトベッドリアクタでは強誘電体とアルミニウム含有酸化物を混合状態で存在させる。ここで、強誘電体物質の比誘電率は、室温で100～15,000が好ましく、1,100から10,000がより好ましい。アルミニウム含有酸化物と強誘電体物質の混合比率は体積比で1:9～5:5が好ましく、1:9～3:7がより好ましい。混合する際に、アルミニウム含有酸化物が少なすぎるとアルミニウム含有酸化物の効果が発揮できない。また、多すぎると低い電圧(エネルギー)ではプラズマが発生しなくなり、高い電圧では装置がショートする等、持続的なプラズマを発生することができない。

【0011】図3に例示したバリアタイプリアクタでは外側の電極の内側に石英管(10)が挿入されている。図2に例示した構成と同様に、両電極1、2の間にアルミニウム含有酸化物(4)を充填したものである。リアクタがガラスで構成されるガラス製リアクタの充填法については、その内部にアルミニウム含有酸化物を充填して用いる。プラズマ発生に強誘電体を必要としないバリアタイプリアクタの場合は、電極間にアルミニウム含有酸化物を充填することにより、上記リアクタと同様の性能が得られる。

【0012】図1～図3において、矢印aは排ガスの流入経路を示し、矢印bは浄化ガスの流出方向を示す。この分解装置に導入された排ガスは矢印aの流路で、テフロン製押さえ板7の透孔を通って誘電体物質が充填したプラズマ処理室に導入され、フロン類が分解した後、浄化ガスが出口側の押さえ板7の透孔から矢印bで示す流れとして排出される。

【0013】本発明の低温プラズマ分解装置は、放電電極のアルミナコーティング処理、あるいはアルミニウム含有酸化物を電極間に充填し、フロン及びフッ素化合物をプラズマ処理により無害な物質に分解する。この時にフロンと混合する希釈ガスのアルゴン(Ar)、水蒸気(H_2O)、酸素(O_2)、窒素(N_2)あるいは水素(H_2)中のフロン類の濃度に特に制限はないが、通常100～20,000ppm程度、好ましくは100～10,000ppmである。

【0014】内部電極1と外部電極2との間に印加する電圧(電極間1cm当たりの電圧)は、処理するフロン濃度などによって変わるが、通常1～10kV/cm、好ましくは1～5kV/cmである。上記以外の、本発明に用いるプラズマリアクタの基本的構造は、従来と同様のものとすること

ができる。

【0015】本発明によって除去しうるフロン及びフッ素化合物の例を次にあげるが、これに限定されるものではない。

(特定フロン類) クロロフルオロカーボン(CFC) -11, -12, -113, -114, -115

(代替フロン類) 特定フロン以外のCFC、ヒドロクロロフルオロカーボン(HCFC) -22, -123, -141b, -142b, -25ca, -255cb, 、ヒドロフルオロカーボン(HFC) -134a, -152a, -32, -125, -143a, -23

(その他のフッ素化合物類)

三フッ化窒素(NF₃)

六フッ化硫黄(SF₆)

パーフルオロカーボン(PFC: CF₄, C₂F₆, C₃F₈)

【0016】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。図1に示すような電極をアルミナコーティングしたパックトベッドタイプリアクタを用い、強誘電材料には比誘電率4000、直徑2mmのBaTiO₃を主成分とする球状ビーズを充填した。電極間距離1cm、プラズマ処理室の容積は31.4cm³である。模擬ガスには、フロン-115(200ppm C₂ClF₅)、0.5%の水蒸気(H₂O)を含むArガスを100cm³/minで図1に示すプラズマリアクタへ流通し、電極間に0~5kVの電圧を印加した。こうして種々の条件下でのフロンの分解量を測定した。その結果を図6~8に示した。

図6(C)、図7(C)に示すように本発明のプラズマリアクタによる分解後の気相の赤外(IR)スペクトルから、フロンが除去されると同時に有害副生成物の発生が抑制できることが明らかになった。この吸光度から求めた本発明のプラズマリアクタの反応で発生した各種反応生成物の濃度は図9に示すように、電極表面をコーティングしない従来型のリアクタ(図8)では実現できなかった有害副生成物(COF₂、SiF₄、HF)の除去が可能となった。

【0017】また、強誘電体とアルミニウム含有酸化物の混合物を充填したパックトベッドタイプのリアクタ(図2)及び電極間にアルミニウム含有酸化物を充填したバリアタイプのプラズマリアクタ(図3)においても図1と同様の結果が得られた。アルミニウム含有酸化物としてアルミナ(Al₂O₃)、ゼオライト3A、ゼオライト4A、ゼオライト5A、ゼオライト13Xあるいはスピネル(MgAl₂O₄)を用いた実験でも同様の結果が得られた。

【0018】

【発明の効果】本発明により、2% (20,000ppm) 未満のフロンあるいはフッ素化合物をArあるいはN₂気流下でプラズマ分解を行い、高い分解効率を得ると共に、本発明のアルミナをコーティングさせたリアクタあるいはアルミニウム含有酸化物を充填したリアクタにおいて、有害副生

成物の発生を完全に抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルミナコートした電極を用いるパックトベッドタイプリアクタの断面図である。

【図2】本発明の強誘電体物質とアルミナの混合物を電極間に充填したパックトベッドタイプリアクタの断面図である。

【図3】本発明のアルミナを充填したバリアタイプリアクタの断面図である。

【図4】従来型低温プラズマリアクタのうちの強誘電体物質を充填したパックトベッドタイプリアクタの断面図である。

【図5】従来型低温プラズマリアクタのうちのバリアタイプリアクタの断面図である。

【図6】(A)反応前の気相IRスペクトル、(B)従来型及び(C)本発明での分解処理後の気相IRスペクトルを示す。C₂ClF₅、COF₂、及びSiF₄はそれぞれ1400~900cm⁻¹、780cm⁻¹、及び1030cm⁻¹付近に特徴的な吸収を示す。反応後には従来型の技術(B)ではCOF₂、及びSiF₄が生成しているが、本発明(C)では生成していない。

【図7】(A)反応前の気相IRスペクトル、(B)従来型及び(C)本発明での分解処理後の気相IRスペクトルを示す。HFは4200~3800cm⁻¹付近に特徴的な吸収を示す。反応後には従来型の技術(B)ではHFが生成しているが、本発明(C)では生成していない。

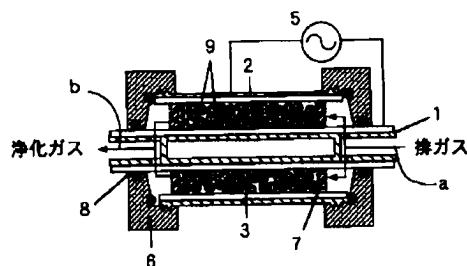
【図8】C₂ClF₅の分解率に対する従来型技術を使用した時の分解生成物を示す。フロンの転化率が大きくなるに従って、CO、CO₂が生成するが、その他にもCOF₂の発生量を伴い、さらに転化率が大きくなるとHFやSiF₄の発生を伴う。

【図9】C₂ClF₅の分解率に対する本発明を使用した時の分解生成物を示す。フロン転化率が大きくなると従来型でも見られたようにCOとCO₂の生成量は増大したが、有害副生成物であるCOF₂、SiF₄、HFの発生が完全に抑制された。

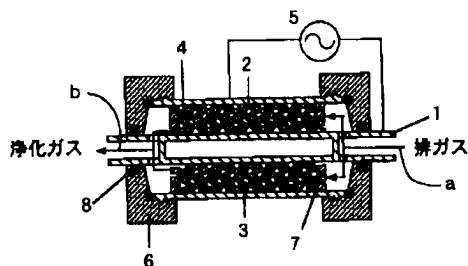
【符号の説明】

- 1 内部電極
- 2 外部電極
- 3 粒状強誘電体物質
- 4 アルミニウム含有酸化物
- 5 電源
- 6 テフロン製キャップ
- 7 テフロン製押さえ板
- 8 O-リング
- 9 アルミナコーティング層
- 10 石英(ガラス)管

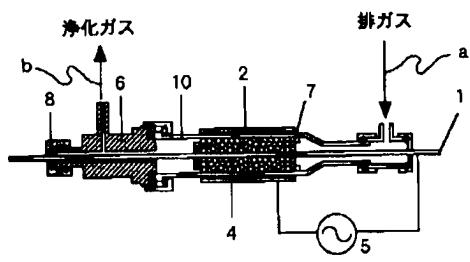
【図1】



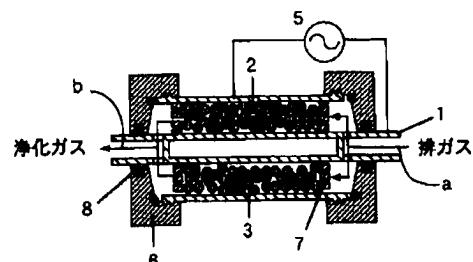
【図2】



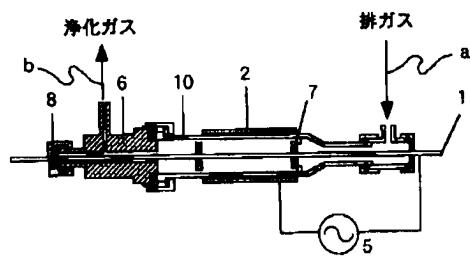
【习3】



【图4】

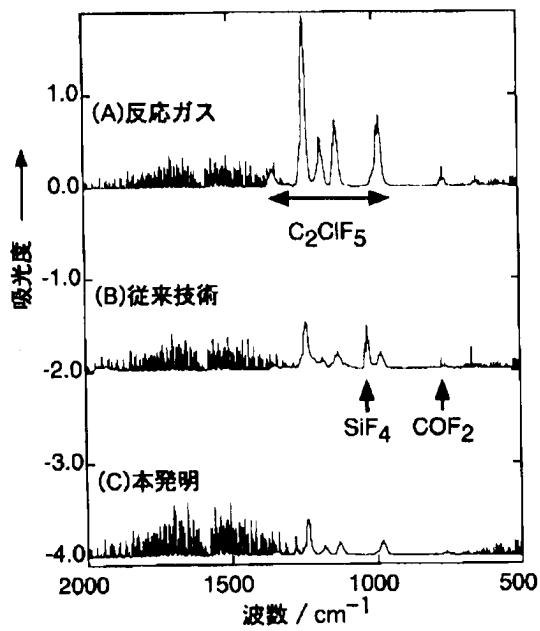
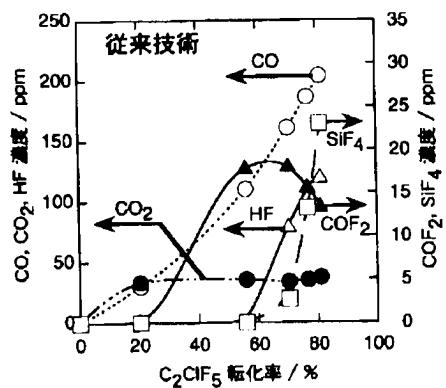


【図5】



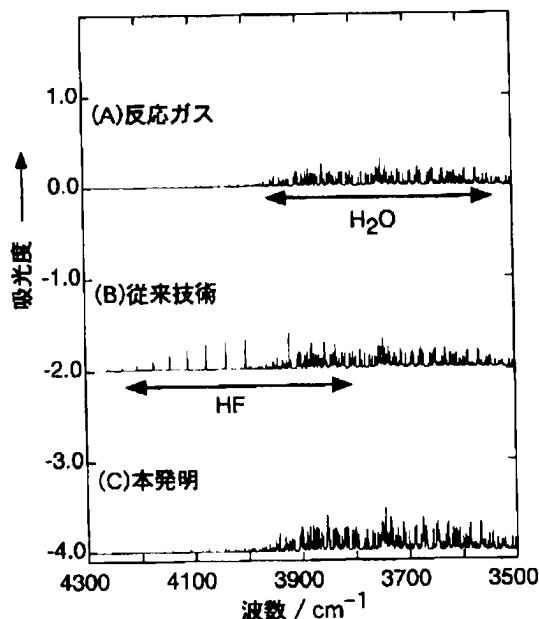
【図6】

【図8】

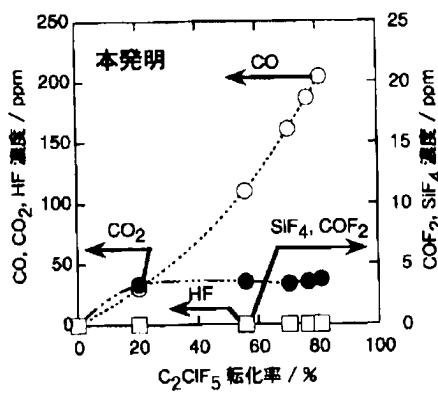


第6回

【図7】



【図9】



第7図

フロントページの続き

(72)発明者 水野 光一
茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院
資源環境技術総合研究所内

Fターム(参考) 2E191 BA12 BB00 BC01 BD11 BD18
4G075 AA03 CA12 CA47 DA02 EB27
EC21

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 17:04:56 JST 11/25/2009

Dictionary: Last updated 11/13/2009 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]In a low-temperature plasma decomposition device which passes exhaust gas containing chlorofluorocarbon or a fluorine compound, and is disassembled into a harmless substance, fill up with a granular ferroelectric substance between two electrodes between two electrodes to which a high voltage is impressed, and. A low-temperature plasma decomposition device providing an alumina coating layer in the opposed face side of two electrodes, respectively.

[Claim 2]A low-temperature plasma decomposition device by which being filled up with a mixture of a granular ferroelectric substance and an aluminum content oxide between two electrodes in a low-temperature plasma decomposition device which passes exhaust gas containing chlorofluorocarbon or a fluorine compound, and is disassembled into a harmless substance between two electrodes to which a high voltage is impressed.

[Claim 3]A low-temperature plasma decomposition device by which a silica tube's having inserted inside an outside electrode, and being filled up with an aluminum content oxide between two electrodes in a low-temperature plasma decomposition device which passes exhaust gas which contains chlorofluorocarbon or a fluorine compound between two electrodes to which a high voltage is impressed, and is disassembled into a harmless substance.

[Claim 4]A low-temperature plasma decomposition method carrying out alumina coating of the electric discharge electrode, or making an aluminum content oxide live together in electric discharge inter-electrode in a low-temperature plasma decomposition method which disassembles chlorofluorocarbon or a fluorine compound to a harmless substance by low-temperature plasma.

[Claim 5]A low-temperature plasma decomposition method according to claim 4 coating two electrodes with alumina coating of said electric discharge electrode by a thickness of 0.05-1.0 mm uniformly so that reaction gas may not be contacted directly.

[Claim 6]A low-temperature plasma decomposition method according to claim 4 mixing physically a strong dielectric substance of the specific inductive capacity 100-15000 with an aluminum content oxide by a volume ratio of 1:9 to 5:5 inside, and filling up and using for inter-electrode about a method of being filled up with a stainless steel reactor.

[Claim 7]A low-temperature plasma decomposition method according to claim 4 filling up with and using an aluminum content oxide for the inside about a method of being filled up with glass reactors.

[Claim 8]An aluminum content oxide Alumina (Al_2O_3), the zeolite 3A, A low-temperature plasma decomposition method according to claim 4 being at least one sort chosen from the zeolite 4A, the zeolite 5A, the zeolite 13X, and SUPINERU ($MgAl_2O_4$).

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application]This invention relates to the plasma removing method of chlorofluorocarbon

and a fluorine compound discharged from a waste refrigerator, a waste air conditioner, a waste car, a semiconductor manufacture institution, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Until now, [as art of removing chlorofluocarbon] (1) The rotary kiln method, the (2) cement-kiln method, (3) fixed floor two-stage-combustion method, (4) A catalyst method, (5) chemical thermal cracking method, (6) submerged-combustion method, (7) high-temperature-steam part solution, (8) high-temperature melting furnace method, (9) heating-steam reaction method, (10) high-frequency plasma process, and (11) arc plasma process are enforced in examination or a bench plant. However, in order to disassemble chlorofluocarbon with a few of these large-sized institutions, what was collected in the source of discharge needed to be carried, and the rate with which the decomposition device to the total amount of chlorofluocarbon actually discharged is presented has still hung low. On the other hand, the chlorofluocarbon part solution which used the low-temperature plasma reactor until now as a small device which can process chlorofluocarbon in the source of discharge is known, as opposed to the chlorofluocarbon 113 ($C_2Cl_3F_3$) -- high resolution -- it is reported that it is powerful. (For example, author T. Oda, R. Yamashita, I. Haga, and T. Takahashi, "IEEE Transactions on Industry Applications", 43 volumes, 118-124 pages, and 1996). However, when it decomposed with plasma, there was a problem which toxic substances, such as HF, HCl, COF_2 , $COCl_2$, and SiF_4 , generate.

[0003] With reference to drawing 4 and drawing 5, conventional technology is explained still in detail. Drawing 4, a plasma decomposition device of the ferroelectric restoration method which is a low-temperature plasma reactor with respectively typical 5 (packed bed type reactor), And it is a longitudinal section of an example of the plasma decomposition device (barrier type reactor) of a silent-electric-discharge method, and an internal electrode 1 and 2 are exterior electrodes one among a figure, and the granular ferroelectric substance (3) is filled up with the packed bed type reactor (drawing 4) among the two electrodes 1 and 2. 5 is a power supply which impresses the high voltage among the two electrodes 1 and 2. The cap made from Teflon provided since 6 fixed the internal electrode of a cylindrical shape decomposition device, and 7 are the control boards holding the filled ferroelectric, and are provided in the both ends of the cylindrical shape decomposition device. 8 is O-ring. In the barrier type reactor, the silica tube (10) is inserted inside the outside electrode. The arrow a shows the inflow course of exhaust gas, and the arrow b shows the outflow direction of purification gas. The exhaust gas introduced into this decomposition device is a channel of the arrow a, and after it is introduced into the plasma treatment room with which the dielectric substance was filled up through the bore of the control board made from Teflon and chlorofluocarbon decomposes, purification gas is discharged as a flow shown by the arrow b from the bore of the control board 7 of an outlet side.

[0004] Inter-electrode, as shown in drawing 4 is filled up with the spherical bead which makes the main ingredients $BaTiO_3$ the specific inductive capacity 4000 and 2 mm in diameter as a ferroelectric material. The capacity of 1 cm of inter electrode distance and a plasma treatment room is $31.4cm^3$. It circulated to the plasma reactor which shows drawing 4 Ar gas which contains the chlorofluocarbon 115 (200ppm C_2ClF_5) and 0.5% of steam (H_2O) in imitation gas by $100cm^3/min$, and the voltage of 0-5 kV was impressed to inter-electrode. In this way, the amount of decomposition of the chlorofluocarbon under various conditions was measured. The result was shown in drawing 6 - 8. Drawing 6 (B) before a reaction was shown in drawing 6 (A) and 7 (A), and the infrared (IR) spectrum of the gaseous phase after a reaction was shown in 7 (B). It turns out that disassembly of chlorofluocarbon advances also with this former type art from this. However, as shown in drawing 6 (B) and 7 (B), also on which conditions, a toxic substance like COF_2 , SiF_4 , and HF was observed as a suboutput. The concentration of the various reaction products by which it was generated in the former type plasma reactor for which it asked from ***** of this IR was shown in drawing 8. All are in the tendency which increases as the inversion rate of chlorofluocarbon becomes large. The same result was obtained also when the reactor of drawing 5 was used.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] As mentioned above, the conventional low-temperature plasma reactor cannot be completely decomposed, although chlorofluocarbon or a fluorine compound can be understood by a remarkable grade. This invention solves this problem, and performs plasma decomposition for chlorofluocarbon or a fluorine compound at high decomposition efficiency, and an object of this invention is to suppress generating of harmful secondary output completely.

[0006]

[Means for solving problem] Above-mentioned SUBJECT of this invention was attained by the following method and device.

- (1) This invention is filled up with an aluminum content oxide the plasma reactor which coated the electrode surface with the thin alumina layer, or inside a reactor.
- (2) The alumina layer of the electrode surface is coated with a thickness of 0.05-1.0 mm.
- (3) In the case of a packed bed type reactor, in order to make electric discharge cause, need to be filled up with the dielectric substance of the dielectric constants 100-15000, but. In mixing and using an aluminum content oxide for this, it fills up with a volume ratio in aluminum content oxide:ferroelectric substance =1:9 to 5:5.
- (4) In the case of the barrier type reactor which does not need a ferroelectric, it is filled up only with an aluminum content oxide.
- (5) An aluminum content oxide is at least one sort chosen from alumina (Al_2O_3), the zeolite 3A, the zeolite 4A, the zeolite 5A, the zeolite 13X, and SUPINERU ($MgAl_2O_4$).

[0007]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, the plasma decomposition device and method of applying this invention are concretely explained based on illustration. Drawing 1 - 3 are each longitudinal section of three examples of a cylindrical plasma decomposition device, and an internal electrode 1 and 2 are exterior electrodes one among a figure. 5 is a power supply which impresses the high voltage among the two poles 1 and 2. The cap made from Teflon which 6 provided for internal electrode fixation of a cylindrical shape decomposition device, and 7 are the control boards holding the filled ferroelectric, and are provided in the both ends of the cylindrical shape decomposition device. 8 is O ring.

[0008] In the packed bed type reactor shown in drawing 1, it fills up with a granular ferroelectric substance among the two electrodes 1 and 2, and the alumina coating layer 9 is formed in the opposed face side of the two electrodes 1 and 2, respectively. Although a plasma reactor electrode is coated with the thin layer of alumina, [in the reactor of illustration] Here, its thickness of 0.05-1.0 mm is preferred so that the dielectric breakdown of the alumina layer by the high voltage may not be caused, and in order that the alumina layer of an electrode surface may suppress decline in the electric power efficiency by coating of alumina, a thickness of 0.05-0.5 mm is more preferred [a layer].

[0009] The mixture of a granular ferroelectric substance (3) and an aluminum content oxide (4) is filled up with the packed bed type reactor shown in drawing 2 among the two electrodes 1 and 2. About the method of being filled up with a stainless steel reactor a reactor comprises stainless steel, they are an aluminum content oxide and a strong dielectric substance of the specific inductive capacity 100-15000 to an inside 1 : It mixes physically by the volume ratio of 9-5:5, and fills up and uses for inter-electrode.

[0010] A ferroelectric and an aluminum content oxide are made to exist in drawing 2 by the mixed state at a packed bed reactor of illustration instead of coating, as illustrated to drawing 1. Here, as for specific inductive capacity of a ferroelectric substance, 100-15,000 are preferred at room temperature, and 1,100 to 10,000 is more preferred. As for the mixing ratio of an aluminum content oxide and a ferroelectric substance, 1:9-5:5 are preferred at a volume ratio, and 1:9-3:7 are more preferred. When mixing, if there are too few aluminum content oxides, an effect of an aluminum content oxide cannot be demonstrated. If too large, in low voltage (energy), it becomes impossible for plasma to occur and continuous plasma -- a device short-circuits -- cannot be generated on high voltage.

- [0011] In a barrier type reactor illustrated to drawing 3, a silica tube (10) is inserted inside an outside electrode. It is filled up with an aluminum content oxide (4) among the two electrodes 1 and 2 like composition illustrated to drawing 2. An aluminum content oxide is filled up with and used for the inside about a method of being filled up with glass reactors a reactor comprises glass. In the case of a barrier type reactor which does not need a ferroelectric for a plasma generation, the same performance as the above-mentioned reactor is obtained by filling up inter-electrode with an aluminum content oxide.
- [0012] In drawing 1 - drawing 3, the arrow a shows the inflow course of exhaust gas, and the arrow b shows the outflow direction of purification gas. The exhaust gas introduced into this decomposition device is a channel of the arrow a, and after it is introduced into the plasma treatment room with which the dielectric substance was filled up through the bore of the control board 7 made from Teflon and chlorofluorocarbon decomposes, purification gas is discharged as a flow shown by the arrow b from the bore of the control board 7 of an outlet side.
- [0013] The low-temperature plasma decomposition device of this invention fills up inter-electrode with alumina coating processing of an electric discharge electrode or an aluminum content oxide, and disassembles chlorofluorocarbon and a fluorine compound into a harmless substance by plasma treatment. Argon (Ar) of the dilution gas mixed with chlorofluorocarbon at this time, steam (H₂O). Although there is no restriction in particular in the concentration of the chlorofluorocarbon in oxygen (O₂), nitrogen (N₂), or hydrogen (H₂), about 100-20,000 ppm is usually 100-10,000 ppm preferably.
- [0014] Although the voltage (voltage per inter-electrode [1 cm of]) impressed between the internal electrode 1 and the exterior electrode 2 changes with the chlorofluorocarbon concentration etc. to process, it is usually 1 - 5 kV/cm preferably one to 10 kV/cm. Essential structure of the plasma reactor used for this inventions other than the above can be made into the same thing as usual.
- [0015] Although the example of the chlorofluorocarbon and the fluorine compound which can be removed by this invention is raised to the next, it is not limited to this.
(Chlorofluorocarbon) Chlorofluorocarbon (CFC)-11, -12, -113, -114, CFC(s) other than -115 (chlorofluorocarbon alternatives) chlorofluorocarbon, Hydronium chlorofluorocarbon (HCFC)-22, -123, -141b, -142b, and -225ca and -255cb, Hydronium fluorocarbon (HFC)-134a, -152a, and -32, -125, -143a, -23 (other fluorine compounds)
- Nitrogen trifluoride (NF₃), sulfur hexafluoride (SF₆), perfluorocarbon (PFC: CF₄, C₂F₆, C₃F₈)
- [0016] Next, an embodiment explains this invention still in detail. The ferroelectric material was filled up with the spherical bead which makes the main ingredients BaTiO₃ the specific inductive capacity 4000 and 2 mm in diameter using the packed bed type reactor which carried out alumina coating of the electrode as shown in drawing 1. The capacity of 1 cm of inter electrode distance and a plasma treatment room is 31.4cm³. It circulated to the plasma reactor which shows drawing 1 Ar gas which contains the chlorofluorocarbon 115 (200ppm C₂ClF₅) and 0.5% of steam (H₂O) in imitation gas by 100cm³/min, and the voltage of 0-5 kV was impressed to inter-electrode. In this way, the amount of decomposition of the chlorofluorocarbon under various conditions was measured. The result was shown in drawing 6 - 8. As shown in drawing 6 (O) and drawing 7 (C), while chlorofluorocarbon was removed, it became clear from the infrared (IR) spectrum of the gaseous phase after decomposition by the plasma reactor of this invention that generating of harmful secondary output can be controlled. As shown in drawing 9, [the concentration of the various reaction products by which it was generated at the reaction of the plasma reactor of this invention for which it asked from this *****] It became removable [the harmful secondary output (COF₂, SiF₄, HF) which was not able to be realized in the former type reactor (drawing 8) which does not coat an electrode surface].
- [0017] Also in a plasma reactor (drawing 3) of a barrier type which filled up with an aluminum content oxide [which were filled up with a mixture of a ferroelectric and an aluminum content oxide / a packed bed type reactor (drawing 2) and inter-electrode], the same result as drawing

- 1 was obtained. A result also with the same experiment using alumina (Al_2O_3), the zeolite 3A, the zeolite 4A, the zeolite 5A, the zeolite 13X, or SUPINERU ($MgAl_2O_4$) as an aluminum content oxide was obtained.

[0018]

[Effect of the Invention] By this invention, perform plasma decomposition for the chlorofluocarbon or the fluorine compound of less than 2% (20,000 ppm) under Ar or a N_2 air current, and acquire high decomposition efficiency, and, In the reactor filled up with the reactor or aluminum content oxide made to coat with alumina of this invention, generating of harmful secondary output can be suppressed completely.

[Translation done.]